

(51)

Int. Cl. 2:

C 23 C 13-12

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT

DT 25 13 813 A1

(11)

Offenlegungsschrift 25 13 813

(21)

Aktenzeichen: P 25 13 813.0-45

(22)

Anmeldetag: 27. 3. 75

(43)

Offenlegungstag: 2. 1. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

19. 6. 74 USA 480909

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zum Beschichten eines Substrates

(71)

Anmelder:

Airco, Inc., Montvale, N.J. (V.St.A.)

(74)

Vertreter:

Manitz, G., Dipl.-Phys. Dr.rer. nat.;
Finsterwald, M., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Grämkow, W., Dipl.-Ing.;
Pat.-Anwälte, 8000 München u. 7000 Stuttgart

(72)

Erfinder:

Hill, Russell J., El Cerrito; Shrader, Robert L., Castro Valley;
Calif. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt



DT 25 13 813 A1

BEST AVAILABLE COPY

12. 75 509 881/689

8/70

MANITZ, FINSTERWALD & GRÄMKOW

München, den 27. MRZ. 1975
S/Hk/Co - A 3055

AIRCO, INC.
85 Chestnut Ridge Road, Montvale, N.J.07645
USA

Verfahren zum Beschichten eines Substrates

Die Erfindung betrifft allgemein ein Beschichten von Substraten im Vakuum und insbesondere ein Verfahren zum Beschichten von Substraten, das die Hitzezufuhr zum Substrat minimiert und einen Niederschlag zur Folge haben kann, in dem die Chemie des verdampften Materials reproduziert ist.

Das Beschichten von vielen unterschiedlichen Materialarten durch das bekannte "physikalische Dampfniederschlags"-Verfahren hat weitverbreitete kommerzielle Bedeutung erlangt. Derartige Verfahren umfassen typischerweise das Verdampfen oder Sublimieren eines Beschichtungsmaterials, das in einem Boot oder Schmelztiegel enthalten ist.

509881/0689

Das Material wird durch Mittel wie Widerstandsheizeinrichtungen oder Elektronenstrahlen erhitzt. Für viele Materialien ist es vorteilhaft, das Niederschlagsverfahren in einem großen Vakuum durchzuführen, und ein wirkungsvolles Erhitzen mit Elektronenstrahlen macht dies typischerweise erforderlich.

Polymere Materialien werden mit zunehmender Häufigkeit als Ersatzstoffe für Glas wie z.B. in Augenglas-Linsen, Fenstern, etc. verwendet. Darüberhinaus werden polymere Materialien oft als Ersatzstoffe für Metalle benutzt, wo die Festigkeit, Zähigkeit oder Härte der Metalle nicht kritisch, sondern der Gegenstand lediglich dekorativ ist. In solchen Fällen wird das polymere Kunststoffmaterial oft mit einer dünnen (oft 1000 Angström dünn^{en}) Schicht aus Metall beschichtet, um ein metallisches Aussehen zu schaffen. In jedem der vorgenannten Fälle hat das weiche Kunststoffsubstrat eine relativ niedrige Oberflächenhärte und Abriebsfestigkeit im Endprodukt zur Folge. Es ist demzufolge wünschenswert, eine dünne, harte, durchsichtige Beschichtung aus einem glasähnlichen Material wie z.B. aus Kieselerde (SiO_2) auf solchen Gegenständen zu schaffen, um eine höhere Oberflächenhärte und eine größere Abriebsfestigkeit zu erhalten.

Eine der Schwierigkeiten, die bei der Erzeugung von Beschichtungen aus glasähnlichen Materialien auf Kunststoff- oder metallisierten Kunststoffsubstraten auftreten, ist die große Empfindlichkeit derartiger Substrate gegenüber Hitze. Viele bekannte Techniken zum Verdampfen von glasähnlichen Materialien sind von sich aus ungeeignet zum Beschichten von wärmeempfindlichen Materialien infolge der großen Menge von Wärme, die aus der Dampfquelle strahlt. Beispielsweise kann eine Silica-Niederschlag durch ein direktes Verdampfen von Kieselerde geschaffen werden, die in einem wassergekühlten Kupferschmelztiegel enthalten ist, in dem die geschmolzene Kieselerde mit einem Elektronenstrahl oder -strahlen beschossen wird. Das Schmelzbad jedoch, aus dem die Kieselerde verdampft, schafft typischerweise einen großen Bereich einer Wärmestrahlung,

von der das Substrat überhitzt werden kann. Dies geschieht deshalb, weil, wenn eine große Glasmenge erhitzt wird, ein großer Teil des Materials Wärmeenergie abstrahlt, während lediglich die Oberfläche verdampft.

Im Falle von komplexen Glasarten wie z.B. "Pyrex", oder von komplexen metallischen Legierungen, bei denen die Bestandteile sehr unterschiedliche Dampfdrücke aufweisen, kann es schwierig sein, sicherzustellen, daß in dem Niederschlag die Chemie des verdampften Materials reproduziert ist. Dies ist deshalb der Fall, weil viele Materialbestandteile aus komplexen Glasarten oder komplexen Legierungen bei unterschiedlichen Raten aus einem Schmelzbad verdampfen. Dies hat ein Schichten im Niederschlag statt einer gleichmäßigen Zusammensetzung zur Folge.

Demgemäß ist es Aufgabe der Erfindung, daß ein Verfahren zum Beschichten eines wärmeempfindlichen Substrates mit Glas und glasähnlichen Materialien geschaffen wird, und daß dieses Verfahren mit einem Material mit einer komplexen Zusammensetzung durchgeführt werden kann, bei dem in dem resultierenden Niederschlag die Chemie des verdampften Material reproduziert wird.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf beigelegte Zeichnung näher beschrieben; es zeigt:

Fig. 1 eine schematische perspektivische Ansicht einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Einrichtung, und

Fig. 2 einen Teilquerschnitt längs einer vertikalen Ebene durch die Linie 2-2 der Fig. 1.

Sehr allgemein umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren ein Anordnen von Beschichtungsmaterial in einer Konfiguration, die im allgemeinen auf einer gekühlten Halterung horizontal langgestreckt ist. Ein Elektronenstrahl oder Elektronenstrahlen wird bzw. werden auf einen örtlich bestimmten Bereich der gekühlten Halterung geleitet, um eine Verdampfungszone zu schaffen, in der das zu verdampfende Beschichtungsmaterial erhitzt wird. Eine kontinuierliche Relativbewegung wird zwischen dem Beschichtungsmaterial auf der Halterung und dem Elektronenstrahl geschaffen, um das Beschichtungsmaterial in Längsrichtung in die Verdampfungszone zu bewegen. Die Energie des Elektronenstrahls oder der Elektronenstrahlen wird so gewählt, daß im wesentlichen das gesamte Beschichtungsmaterial während seiner Aufenthaltszeit in der Strahlenbahn verdampft wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt im Grunde ein kontinuierliches Zuführen eines zu verdampfenden Materials in eine örtlich bestimmte Verdampfungszone bei einer gewählten, begrenzten Rate und ein Erhitzen von diesem mit Hilfe eines Elektronenstrahls mit ausreichender Energie, um im wesentlichen das gesamte Material in der Verdampfungszone kontinuierlich zu verdampfen. Durch Einschränken der Größe der Verdampfungszone wird die Quantität des erhitzten Materials mit der begleitenden Minimierung der abgestrahlten Energie minimiert. Durch ein rasches Verdampfen des gesamten Materials in der Verdampfungszone ist die Chemie des Niederschlags im wesentlichen identisch mit der Chemie des Materials in der Verdampfungszone. Da lediglich ein geringer Teil des Beschichtungsmaterials in jedem Augenblick erhitzt und das gesamte erhitzte Material verdampft wird, existiert bei einer gegebenen Zeit sehr wenig erhitztes Material, um Wärme auf das Substrat durch Strahlung zu übertragen. Da das gesamte Material im wesentlichen bis zur Trockenheit verdampft wird,

kein zu kühlendes Material durch Abkühlen zurückgelassen wird, ist der Nettoeffekt ein Verdampfungsverfahren, das große Mengen von Dampf mit sehr geringer begleitender Erhitzung des Substrates schaffen kann.

In der Fig. 1 ist eine Ausführungsform einer Einrichtung schematisch dargestellt, die zur Durchführung der Erfindung verwendet werden kann. Die Einrichtung der Fig. 1 weist einen drehbaren wassergekühlten Kupferschmelztiegel 11 auf, der verwendet wird, um das zu verdampfende Material zu tragen. Der Schmelztiegel ist auf einer drehbaren Welle 13 befestigt, die durch einen geeigneten Getriebeantriebsmechanismus 15 angetrieben wird. Die obere Oberfläche des Schmelztiegels 11 ist mit einem ringförmigen Trog 17 versehen, dessen Querschnitt in der Fig. 2 gut zu erkennen ist. Die Drehrichtung des Schmelztiegels ist durch den Pfeil 19 angezeigt. Der Schmelztiegel wird durch ein geeignetes Kühlmittel gekühlt, das in den Durchgängen 20 (Fig. 2) strömt.

Das zu verdampfende Beschichtungsmaterial wird in den ringförmigen Trog 17 im Schmelztiegel 11 mit Hilfe einer Rutsche 21 zugeführt, die vom unteren Ende eines Fülltrichters 23 geleitet ist. Das Beschichtungsmaterial 25 kann entweder gekörnt wie dargestellt oder nicht gekörnt sein. Die Rutsche 21 kann eine Schüttelbewegung ausführen, um die Zuleitung zu unterstützen, und es kann die Zuführungsrate durch Verändern des Winkels der Rutsche 21 reguliert werden.

Sowie das Material in den ringförmigen Trog 17 eintritt, wird es durch die Drehung des Schmelztiegels 11 von oben gesehen im Uhrzeigersinn transportiert. Eine Elektronenstrahl-Schießeinrichtung 27, die unterhalb des Niveaus des Schmelztiegels angeordnet ist, wird verwendet, um einen Elektronenstrahl 29 zu erzeugen. Der Elektronenstrahl 29 wird durch geeignete Magnetfelder längs einer gebogenen Bahn um ca. 270° gelenkt, so daß dieser auf einen örtlich bestimmten Bereich 31 des Schmelztiegels einfällt, der die

Verdampfungszone bestimmt. Die Elektronenstrahl-Schießeinrichtung 27 kann eine beliebige Ausführungsform sein und braucht nicht die dargestellte bogenförmige Strahlenart zu erzeugen. In der US-PS Nr. 3 710 072 ist eine Elektronenstrahl-Schießeinrichtung und ein Ablenkungssystem gezeigt und beschrieben, die modifizierbar sind, um in ein System zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingebaut zu werden.

Das im allgemeinen mit 33 bezeichnete zu beschichtende Substrat weist eine rechtwinkelige flache Konfiguration auf. Das Substrat kann jedoch eine beliebige Konfiguration haben, wie dies zum Stande der Technik gehört und bei konventionellen Beschichtungssystemen ausgenutzt wird, und ist direkt über der Verdampfungszone angeordnet.

Es ist ersichtlich, daß infolge der Drehung des Schmelztiegels 11 das im ringförmigen Trog 17 abgelegte gekörnte Beschichtungsmaterial 25 sich von dem Bereich, in dem es zuerst abgelegt worden ist, über einen Winkel von ca. 90° in die Verdampfungszone bewegt. Dieser Bogenabstand hängt natürlich von der relativen Stellung der Verdampfungszone bezüglich der Zuführ-Anordnung ab.

Wie vorstehend erwähnt, ist die Energie des Elektronenstrahls oder der Elektronenstrahlen, wenn eine Vielzahl von Schießeinrichtungen verwendet wird, so groß, daß bewirkt wird, daß im wesentlichen das gesamte Material in der Verdampfungszone 31 verdampft. Bei den meisten Materialien ist ein Verdampfen bis zu einer vollständigen Trockenheit möglich. In einigen Fällen bleibt jedoch ein sehr dünner Film des Beschichtungsmaterials als eine Beschichtung im Trog 17 zurück. Die kühlenden Durchgänge sind im Querschnitt in der Fig. 2 gezeigt. Dadurch ist sichergestellt, daß der Elektronenstrahl nicht das Schmelztiegelmaterial selbst schmilzt oder verdampft, wenn die richtige Strahlenenergie und Kühlraten gewählt werden.

Wärmeflußmessungen bei einer Einrichtung, die derjenigen ähnlich ist, die in der Zeichnung veranschaulicht ist und die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet, haben gezeigt, daß der Temperaturanstieg, den ein Substrat erfährt, nur etwa halb so groß ist, wie derjenige, der bei Verwendung konventioneller Verfahren eintritt. Dies gilt nicht nur in Verbindung mit Kieselerde, sondern auch in Verbindung mit Glasarten mit einer komplexeren chemischen Struktur. Beim Verdampfen von Kieselerde oder anderen entsprechenden Glaszusammensetzungen scheint in der Nähe der Verdampfungszone eine hohe Konzentration von Siliziummonoxyd zu existieren. Dieses Material kann im niedergeschlagenen Zustand strohfarbig sein und ist bei einigen Beschichtungsfällen unerwünscht. Demgemäß ist es vorteilhaft, das Substrat in einem ausreichenden Abstand von der Verdampfungszone anzuordnen, um eine echte Reproduktion in der Beschichtung der Chemie des Beschichtungsmaterials zu gewährleisten. Typischerweise ist ein Abstand zwischen der Verdampfungszone und dem Substrat von mehr als 10,16 cm (4 Inches) erforderlich, um einen unproportionierten Siliziummonoxydgehalt in der niedergeschlagenen Beschichtung zu verhindern.

Im folgenden werden Beispiele genannt, um verschiedene Zusammenhänge zu illustrieren, bei welchen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, und eine Hilfe bei der Auswahl der Verfahrensparameter sind.

Beispiel 1: Es wurde eine Vielzahl von Glasstreifen, ca. 0,0624 cm dick x 2,54 cm breit x 7,62 cm lang (ca. 1/16 inch dick x 1 inch breit x 3 inch lang), in einen Substrathalter geladen, so daß diese sich bei verschiedenen Höhen über der Quelle in einer derartigen Weise befanden, daß jeder Streifen der Verdampfungsquelle ununterbrochen, d.h. direkt ausgesetzt war. Es wurde eine Schmelztiegelanordnung verwendet, die derjenigen der in der Fig. 1 dargestellten ähnlich war und bei der der Trog 17 mit SiO_2 -Stückchen in einer Schicht mit einer Breite von 1,9 cm (3/4 inch) und einer Dicke

von ca. 0,254 cm (1/10 inch) beschickt war. Es wurde eine Drehung mit einer Geschwindigkeit von ca. einer halben Umdrehung pro Minute erzeugt, und es wurden die Stückchen 25 kontinuierlich längs einer Rutsche 21 aus dem Fülltrichter 23 in der Fig. 1 zugeführt, um diese gleichmäßige Schicht im Trog aufzufüllen und zu halten. Ein Elektronenstrahl mit einer Leistung von 3 Kilowatt mit einer Querschnittsfläche von ca. 0,125 cm x 2,54 cm (ca. 1/8 inch x 1 inch) wurde auf die Verdampfungszone für eine Gesamtzeit von 42 Sekunden geleitet, so daß die Stückchen vollständig verdampften. Die Dicke der auf jedem Streifen erzeugten Beschichtung ist in der folgenden Tabelle dargestellt. Diese Beschichtungsdicken sollen in etwa als das Maximum verstanden werden, das mit der spezifizierten Strahlenenergie ausgebildet werden ~~können~~^{kann}.

Streifen-Nummer	Höhe über den Schmelztiegeln Inches	Beschichtungs- dicke Angström
1	4	150,000
2	8	65,000
3	12	25,000
4	14	25,000

Beispiel 2: Bei einem dem Beispiel 1 ähnlichen Versuch wurden Stückchen aus einem modifizierten Alumino-Silikat-Glas, bekannt als Corning 7059, im drehbaren Trog 17 angeordnet, und es schlugen sich auf den Glasstreifen in 35 Sekunden bei Benützung einer Strahlenleistung von 3 Kilowatt ~~und~~ bei einer Drehgeschwindigkeit von 1/3 U/m folgende Beschichtungen nieder:

Streifen-Nummer	Höhe über dem Schmelztiegel Inches	Beschichtungs- dicke Angström
1	4	110,000
2	8	45,000
3	12	22,000
4	14	22,000

Beispiel 3: Es wurden Stückchen, die durch zerkleinern bzw. mahlen eines gewöhnlichen Plattenglases, das beim Verglasen verwendet und von der Firma Libbey-Owens-Ford geliefert wird, in der drehbaren Quelle angeordnet und auf den Streifen wie in den vorgenannten Beispielen für 45 Sekunden bei einer Leistung von 3 Kilowatt und einer Drehung von $1/3$ U/m mit folgenden Ergebnissen verdampft:

Streifen-Nummer	Höhe über dem Schmelztiegel Inches	Beschichtungs- dicke Angström
1	4	175,000
2	8	60,000
3	12	20,000
4	14	20,000

Beispiel 4: Als Beweis einer geringen Wärmeentwicklung aus der Quelle wurden die folgenden wärmeempfindlichen Kunststoffsubstrate gleichzeitig 15,56 cm (14 inch) über dem wassergekühlten Drehtrog 17 angeordnet:

1 Polycarbonat-Stück mit einer Dicke von 0,635 cm (1/4 inch)) Unter dem Warenzeichen Lexan von der Firma General Electric Co. erhältlich
1 Polycarbonat-Stück mit einer Dicke von 0,476 cm (3/16 inch)	
1 Polymethylmethacrylsäureester-Stück mit einer Dicke von 0,635 cm (1/4 inch)) Unter dem Handelsnamen Acrylite von der Firma American Cyanamid Co. erhältlich
1 Acrylonitril-Butadien-Styrol-Stück, graugefärbt) Allgemein als ABS bekannt.
1 Acrylonitril-Butadien-Styrol-Stück, schwarzgefärbt	

Nach einem Ablagern von Kieselerde für zwei Minuten bei einer Strahlenleistung von 2 Kilowatt und einer Drehgeschwindigkeit von ca. $1/2$ U/m bildete sich eine harte, durchsichtige Beschichtung aus Kieselerde mit einer Dicke von 50 000 Å auf ~~dieser~~ ^{jeder} Kunststoffprobe, ohne die Probe infolge eines Temperaturschlages zu beeinträchtigen.

Beispiel 5: Es wurde eine Anordnung benutzt, die derjenigen des Beispieles 4 ähnlich war, wobei SiO_2 -Stückchen benützt wurden. Eine Kunststofflinse, die aus einem 0,169 cm dicken (1/16 inch) Polycarbonat hergestellt war, wurde mit 60 000 Å Kieselerde bei Anwendung von 2 Kilowatt für zwei Minuten und bei einer Drehung von ca. 1/2 U/m beschichtet.

Beispiel 6: Es wurden Aluminium- und Wolfram-Drähte parallel zueinander auf dem Umfang einer drehbaren gekühlten Halterung angeordnet, die derjenigen der in Fig. 1 dargestellten ähnlich war. Ein Kollektionsstreifen wurde in der evakuierten Kammer befestigt, und es wurde eine Strahlenleistung von 3 Kilowatt verwendet, um beide Drähte zu verdampfen. Bei einem stationären Zustand einer Verdampfung und einer Drehung würde sich das Aluminium mit dem Wolfram-Draht zusammenballen und mit diesem verschmelzen und es würden die Legierung selbst und die kombinierten Drähte bis zur Trockenheit verdampfen. Auf dem Streifen waren eine gleichmäßige Legierungsbeschichtung von Wolfram und Aluminium die Folge. Demgemäß wurden Aluminium und Wolfram, die Dampfdruckdifferenzen von 10^{12} aufweisen, verdampft, um eine Legierung zu bilden, die bisher durch Verdampfen aus einer einzigen Quelle nicht möglich war.

Beispiel 7: Eine fein geteilte Mischung aus einem Teil Boroxid und drei Teilen geschmolzener Kieselerde wurde erfindungsgemäß bei einer Elektronenstrahlleistung von 1,8 Kilowatt auf einem Glaskollektionsstreifen verdampft. Der resultierende glasige durchsichtige Film war eine Mischung des Verdampfungsmaterials, und durch Analyse wurde das Vorliegen eines Duplikats der Verdampfungsschemie gefunden.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Erfindung ein verbessertes Verfahren zum Beschichten eines Substrates in einer evakuierten Umgebung schafft. Wärmeempfindliche Substrate können erfolgreich mit glasähnlichen Materialien beschichtet werden, und es können

auch komplexe Legierungen leicht gebildet werden, die Bestandteile mit sehr unterschiedlichen Dampfdrücken aufweisen.

Demzufolge wird ein Verfahren zum Beschichten eines Substrates durch Kondensieren von Dampf auf diesem in einer evakuierten Umgebung geschaffen. Das Beschichtungsmaterial wird von einer gekühlten Beschichtungsmaterialhalterung verdampft, die kontinuierlich bezüglich eines einfallenden Elektronenstrahls vorwärtsbewegt wird. Die Strahlenenergie wird mit der Rate korreliert, mit der das Beschichtungsmaterial dem Strahl durch die ~~her~~vorrückende Materialhalterung präsentiert wird, um zu bewirken, daß das gesamte Beschichtungsmaterial während seiner Aufenthaltsdauer im Strahl verdampft.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Beschichten eines Substrates durch Vakuumverdampfung und Kondensation, dadurch gekennzeichnet, daß ein Elektronenstrahl auf einen örtlich bestimmten Bereich einer gekühlten Abstützung für das zu verdampfende Material geleitet wird, das seine Relativbewegung zwischen dem Strahl und der Abstützung geschaffen wird, so daß der örtlich bestimmte Bereich längs der Oberfläche der Abstützung allmählich hervor-rückt, daß ein zu verdampfendes Beschichtungsmaterial auf der Abstützung in der von dem Strahl zu durchlaufenden Bahn positioniert wird, daß die Vorrückgeschwindigkeit des Strahls quer über die Oberfläche und die Strahlenenergie korreliert werden, um zu bewirken, daß im wesentlichen das gesamte in die Strahlenbahn gelangende Beschichtungsmaterial dadurch während seiner Aufenthaltszeit im Strahl verdampft wird, und daß das zu beschichtende Substrat in der Bahn der erzeugten Dämpfe positioniert wird, wodurch sich eine Beschichtung des verdampften Materials auf dem Substrat niederschlägt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahl stationär ist und die Abstützung für das zu verdampfende Material in bezug auf diesen vorwärts bewegt wird, um das zu verdampfende Material in den Strahl bei einer vorbestimmten gleichmäßigen Rate zu transportieren.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verdampfende Material aus feingeteilten Teilchen gebildet wird, die gleichmäßig auf der Abstützung in der von dem Strahl zu durchlaufenden Bahn verteilt sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstützung für das zu verdampfende Material in einem Maße gekühlt wird, wie es erforderlich ist, um eine nennenswerte Übertragung von Strahlungsenergie von der Abstützung zum Substrat zu verhindern.

BAD ORIGINAL

509881/0689

FIG. 1

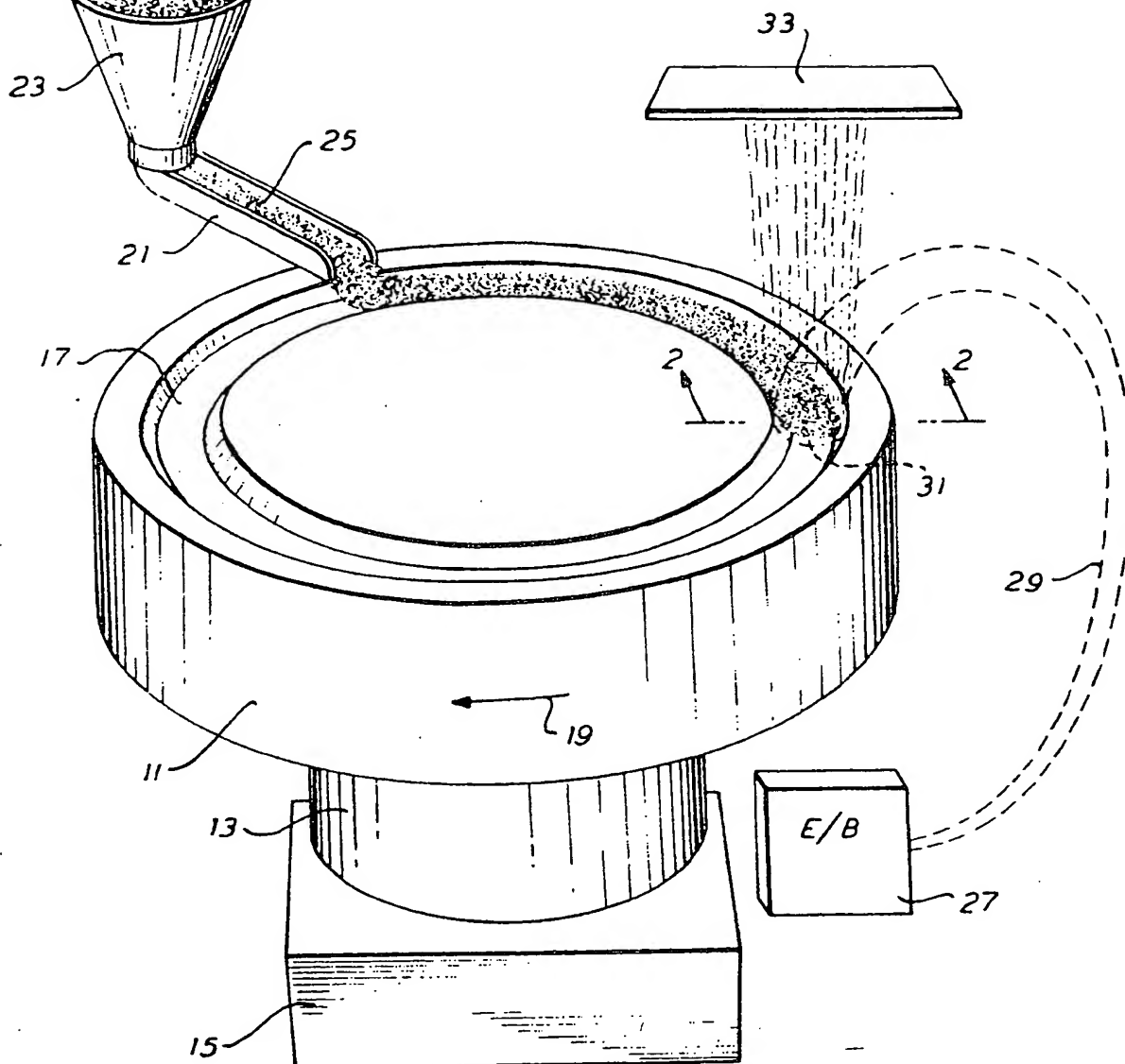
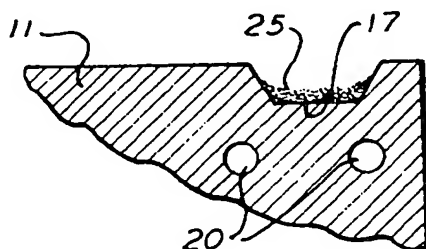


FIG. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.